

684.3072



PATENT APPLICATION

Cam 175!

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
SHINJIRO OSADA, ET AL.) : Examiner: Not Yet Assigned
Application No.: 09/656,942) : Group Art Unit: 1751
Filed: September 7, 2000) :
For: CONDUCTIVE ORGANIC) :
COMPOUND DEVICE,) :
CONDUCTIVE LIQUID) :
CRYSTAL DEVICE, AND) :
ORGANIC) :
ELECTROLUMINESCENCE) :
DEVICE) : December 10, 2000

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
DEC 15 2000
TECHNOLOGY CENTER 1700

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Applications:

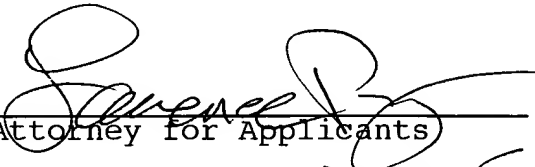
No. 255007 filed September 9, 1999; and
No. 273878 filed September 28, 1999.

A certified copy of each of the priority documents is enclosed.

The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of the claim to priority and priority documents.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our below listed address.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants
Registration No. 31865

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 131835 v 1

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT#
4
2-2-01
J. Kite

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月 9日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第255007号

出 願 人

Applicant (s):

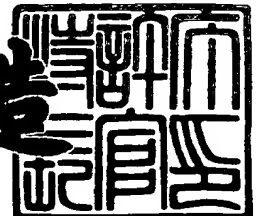
キヤノン株式会社

RECEIVED
DEC 15 2000
TECHNOLOGY CENTER 1700

2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3079967

【書類名】 特許願

【整理番号】 4009006

【提出日】 平成11年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 導電性有機化合物素子、導電性液晶素子、及び有機エレクトロルミネッセンス素子

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 岡田 伸二郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 坪山 明

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 森山 孝志

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 西田 直哉

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性有機化合物素子、導電性液晶素子、及び有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 枚の対向する電極間に、少なくとも、分子構造中に π 電子共鳴構造を有する導電性有機化合物からなるキャリア輸送層を一方の電極に接して挟持してなり、該キャリア輸送層において、上記 π 電子共鳴構造面が電極表面に平行に配向していることを特徴とする導電性有機化合物素子。

【請求項 2】 2 枚の対向する電極間に、少なくとも、分子構造中に π 電子共鳴構造を有する導電性液晶からなるキャリア輸送層を一方の電極に接して挟持してなり、該キャリア輸送層において、上記 π 電子共鳴構造面が電極表面に平行に配向していることを特徴とする導電性有機化合物素子。

【請求項 3】 請求項 2 記載の導電性液晶素子と、2 枚の電極間に配置した発光性有機層とを備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 発光性有機層及び導電性液晶からなるキャリア輸送層が真空蒸着法により形成された請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 素子に加熱処理を施すことによりキャリア輸送層において π 電子共鳴構造面を電極表面に平行に配向させる請求項 3 または 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 発光性有機層がアモルファス状態である請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 導電性液晶がディスコティック液晶である請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 導電性液晶がディスコティックディスオーダー相或いはこれより低次の液晶相を有する請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 導電性液晶がスメクチック液晶である請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 導電性液晶がスメクチック E 相或いはこれより低次の液晶

相を有する請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイスに応用される導電性化合物素子、導電性液晶素子、及び該液晶素子を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機 EL 素子」と記す）としては、1960年代にアントラセン単結晶などの有機固体でのキャリア注入型 EL 素子が詳しく研究されていた。これらの素子は単層型のものであったが、その後、T a n g 等は正孔注入電極と電子注入電極の間に発光層と正孔輸送層を有する積層型有機 EL 素子を提案した。これらの注入型 EL 素子の発光メカニズムは、①陰極からの電子注入と陽極からの正孔注入、②電子と正孔の固体中の移動、③電子と正孔の再結合、④生成された一重項励起子からの発光、という段階を経る点で共通する。

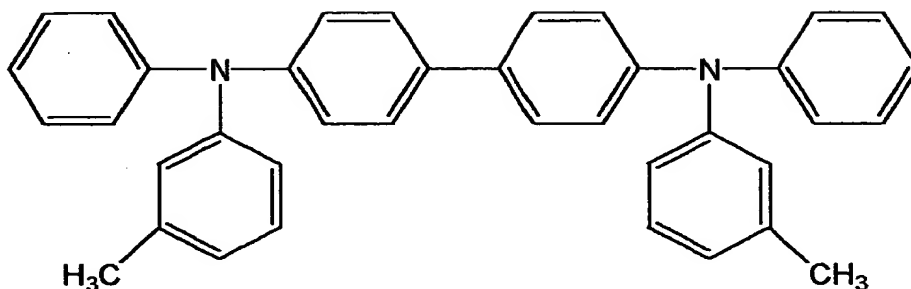
【0003】

積層型有機 EL 素子の代表例としては、陽極としてガラス基板上に I T O 膜を形成し、その上に下記構造式を有する T P D (N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン) を約 50 n m の厚さで形成し、その上部に A l q 3 (トリス (8 - キノラリト) アルミニウム) を約 50 n m の厚さで形成し、さらに陰極として A l、L i 合金を蒸着することで素子を構成する。

【0004】

【化1】

TPD



【0005】

陽極に用いるITOの仕事関数を4.4～5.0 eVとすることで、TPDに対して正孔を注入しやすくし、陰極には仕事関数のできるだけ小さな金属で安定なものを選ぶ。例えば、AlとLiの合金やMgとAgの合金などである。この構成によると、5V～10Vの直流電圧の印加により緑色の発光が得られる。

【0006】

また、キャリア輸送層として導電性液晶を用いた例も知られている。例えば、Nature, Vol. 371, p. 141, D. Adam et alには長鎖トリフェニレン系化合物である、ディスコティック液晶の液晶相(Dh相)の移動度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ であり、メソフェーズ(中間相、液晶相ではない)での移動度が $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ であることが報告されている。さらに、棒状液晶においても、応用物理、第68巻、第1号、p. 26, 半那純一によると、フェニルナフタレン系のスメクチックB相における移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ 以上であることが報告されている。

【0007】

このような液晶をエレクトロルミネッセンスに利用する試みとしては、Liquid Crystals, 1997, Vol. 23, No. 4, pp 613-617, INGAH. STAPFF et alには、トリフェニレン系のディスコティック液晶を用いた有機EL素子が報告されている。他に、POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, Vol. 9, p. 443-460, 1998や、ADVANCED MATERIALS 19

97, Vol. 9, No. 1, p. 48にも示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従来の有機EL素子は、有機層がモノマーアモルファスタイプであり、真空蒸着法で形成するために $1\mu\text{m}$ を超える膜厚に形成することが生産面では困難であった。従って、有機層の総合の厚みは一般に $100\text{nm}\sim 200\text{nm}$ と薄く、そのためにいくつかの問題があった。

【0009】

即ち、有機層が薄いために電極間の電氣的短絡を起こし易く、また、無機EL素子と異なり、キャリアを注入する必要性から絶縁膜を用いることができないので、電子デバイスとしてはその駆動安定性に問題があった。

【0010】

また、電極間の有機層が薄いために素子容量が大きく、駆動電流が大きくなる。これは消費電力の増大を招き、好ましくない。

【0011】

従来の有機EL素子では、ITO等の電極から有機層への電子、正孔の注入効率が低く、また、有機層のキャリアの移動度が低いことから、駆動には高電界 ($10\text{V}/100\text{nm}$)が必要であった。有機EL素子に用いる有機物はバンドギャップが約 3.0eV 以上と広いために伝導帯 (LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital) に熱励起型の自由電子が存在せず、電流はもっぱら電極より注入されるトンネル電流によってまかなわれる。この電極からの注入効率は電極の仕事関数と有機物のLUMO, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) の準位ギャップだけでなく、有機物の分子配列やその構造に大きく依存する面が有ることが知られている。例えば、有機物分子が結晶状態をとる場合には、微小結晶粒界がキャリアの伝導障害となるので、通常アモルファス状態で用いられるが、この場合、キャリア注入効率は低い。

【0012】

従って、通常のEL素子に用いられる有機化合物 (例えばTPD、 α -NPD

(ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニル] ベンジジン)、T A Z - 0 1 (3 - (4 - ビフェニルイル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール)、A l q 3 など) は、電流量をとるためには有機層 - 電極接合界面に $10 \text{ V} / 100 \text{ nm}$ 程度の高電界を印加する必要があった。さらに、有機物の移動度は $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V s e c}$ 程度であるため、電流を確保するためにも素子に高電界を印加する必要があった。

【0013】

このような高電界の印加はひいては素子層厚の薄膜化につながり、電極間の電氣的短絡や容量性負荷を増大させる原因となっていた。

【0014】

さらに、有機 E L 素子は、水の侵入や水分の影響による発光特性の劣化、駆動劣化などの耐久性が悪い。通常の有機 E L 素子においては、有機物積層後に金属膜を蒸着することによって陰極を形成するが、陰極に適するような仕事関数の小さな金属は酸化されやすく、耐久性が低い。また、スパッタによる保護膜を形成するばあいも、その形成温度が高い場合（一般には 100°C が限界である）は有機層の劣化をもたらし、また膜の応力による素子構造の破壊なども問題となっていた。

【0015】

本発明の目的は、上記問題点を解決し、消費電力が小さく、信頼性及び耐久性に優れた有機 E L 素子を提供することにある、より詳しくは、電極から有機層へのキャリア注入効率が低いキャリア輸送層を実現し、該キャリア輸送層を用いて、厚い有機層を備え、耐久性に富む有機 E L 素子を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の導電性有機化合物素子は、2枚の対向する電極間に、少なくとも、分子構造中に π 電子共鳴構造を有する導電性有機化合物からなるキャリア輸送層を一方の電極に接して挟持してなり、該キャリア輸送層において、上記 π 電子共鳴構造面が電極表面に平行に配向していることを特徴とする。

【0017】

また、本発明の導電性液晶素子は、2枚の対向する電極間に、少なくとも、分子構造中に π 電子共鳴構造を有する導電性液晶からなるキャリア輸送層を一方の電極に接して挟持してなり、該キャリア輸送層において、上記 π 電子共鳴構造面が電極表面に平行に配向していることを特徴とする。即ち、本発明の導電性液晶素子は、上記本発明の導電性有機化合物素子において、導電性有機化合物として液晶を用いた態様である。

【0018】

さらに、本発明は、上記本発明の導電性液晶素子と、2枚の電極間に配置した発光性有機層とを備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）を提供するものである。

【0019】

上記本発明の有機EL素子は、発光有機層及び導電性液晶からなるキャリア輸送層が真空蒸着法により形成されたこと、素子に加熱処理を施すことにより、 π 電子共鳴構造面を電極表面に平行に配向させること、発光性有機層がアモルファス状態であること、を好ましい態様として含むものである。

【0020】

またさらに、本発明の有機EL素子は、導電性液晶がディスコティック液晶であること、特に、導電性液晶がディスコティックディスオーダード相或いはこれより低次の液晶相を有すること、或いは、導電性液晶がスメクチック液晶であること、特に、導電性液晶がスメクチックE相（SmE）或いはこれより低次の液晶相を有すること、を好ましい態様として含むものである。

【0021】

本発明の特徴は、分子構造中に π 電子共鳴構造を有する導電性有機化合物を用い、該 π 電子共鳴構造面が電極表面に平行に配向しているキャリア輸送層を形成することにより、電極界面からのキャリア注入特性を改善したことにある。このようなキャリア輸送層を備えた導電性有機化合物素子、特に、導電性液晶を用いた導電性液晶素子は、光センサ、光導電体（複写機ドラム）、有機半導体素子（有機TFT）、温度センサ、空間変調素子などの電子デバイスに応用して用いることができ、特に、有機EL素子に好ましく適用される。

【0022】

本発明において、導電性液晶を用いてキャリア輸送層を形成した際には、 π 電子共鳴構造面を電極表面に平行に配向させることが容易であり、このような構成における導電性液晶の作用を以下に説明する。

【0023】

(1) 導電性液晶は移動度として $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ を超えるものが存在する (Nature, Vol. 371, p. 141, D. Adam et al)。

【0024】

(2) 導電性液晶は、温度によって相転移して高温でスメクチック相、ネマチック相、もしくは等方相を持つために配向性を持ち、通常のディスプレイに用いられる液晶素子と同様に、電極間に配向させて用いることができる。このような配向方式を用いることで、厚膜の有機層を構成でき、且つガラス基板を対向させてセルを形成することで水分などの侵入による劣化を防止することができる。

【0025】

(3) 特に、導電性液晶としてディスコティック液晶を用いた場合、ディスコティック液晶はトリフェニレンなどのコアの周囲に側鎖を構成することで液晶性を発現させているが、この側鎖は金属基板表面 (ITOを含む) に対して、濡れ性が悪く液晶状態ではトリフェニレンなどのコアが電極表面に対して配向するために、コア部分の π 電子共役面が電極表面で配向し、電極からのキャリアの受け渡しを容易にする効果がある。このことで、通常のアモルファス状態の有機化合物に比べて注入効率を高めることができる。

【0026】

このように、疎水系の側鎖を持つディスコティック液晶を金属表面で配向させることにより、キャリアの電極から有機層への注入効率を改善することができる。この効果は、通常の棒状液晶においてもフェニル基やナフタレン基などの分子構造中にある π 電子共鳴構造面の配向によって電極の原子の電子雲との相互作用が改善されキャリアの電極からの注入効率が向上することが同様に期待できる。

【0027】

(4) 液晶性を持つ分子は再配向処理（後処理）によって電極表面での分子配置を再構成することができるので、注入効率を改善し易い。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の構成を具体的に説明する。

【0029】

本発明において、キャリア輸送層の形成に用いられる π 電子共鳴構造としては、トリフェニレン、ナフタレン、ベンゼン環などの他に、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トロボロン環、アズレン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。

【0030】

また、本発明において導電性液晶として、好ましくはディスコティック液晶或いはスメクチック液晶が用いられる。本発明において好ましく用いられるディスコティック液晶のコア構造としては、トリフェニレン構造や上記構造の他に、トルクセン骨格、メタルーフタロシアニン骨格、フタロシアニン骨格、ジベンゾピレン骨格、メタルーナフタロシアニン骨格、ジベンゾピレン骨格、ヘキサベンゾコロネン骨格などが挙げられる。

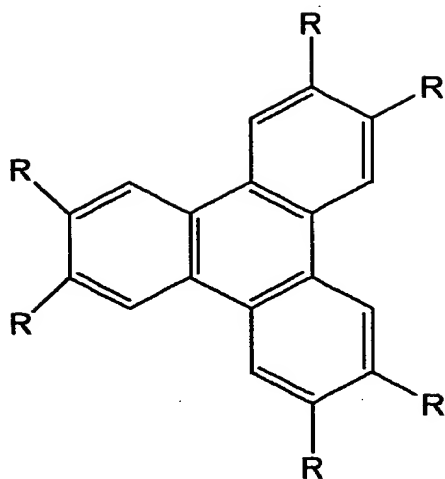
【0031】

本発明で用いられるディスコティック液晶は、好ましくはディスコティックディスオーダード相或いはこれよりも低次の液晶相を有する液晶であり、好ましくは、ディスコティックディスオーダード相やディスコティックネマチック相を呈する液晶が用いられる。このようなディスコティック液晶としては、下記構造式を有するHHOT（ヘキサキスヘキシロキシトリフェニレン）、HHTT（ヘキサヘキシルチオトリフェニレン）等が挙げられる。

【0032】

【化 2】

HHOT



R: C₆H₁₃O

【0033】

ディスコティック液晶の相構造は、ディスコティックネマチック相、ディスコティックカラムナー相に分けることができ、ディスコティックカラムナー相はディスコティックディスオーダード相と、ディスコティックオーダード相に分けることができ、ディスコティックディスオーダード相はディスコティックオーダード相よりも低次の秩序を持っている。

【0034】

移動度としてはディスコティックオーダード相を有する液晶の方が高いが、電極面からのキャリアの注入を考えると、ディスコティックディスオーダード相を有する液晶は、本発明にかかる、 π 電子共鳴構造面を電極表面に平行に配向させることができることから、本発明においてキャリア輸送層に好ましく用いられる。

【0035】

一方、電極間に有機化合物を挟持して電流を流す場合には、キャリア注入は注入境界のエネルギー障壁に依存してトンネル電流もしくはショットキー電流としてキャリアが注入されるが、この注入障壁が十分低いとき、キャリアが十分注入されるときには、電流量は移動度に比例する空間電荷制限電流として流れる。従

って、界面近傍では液晶分子の移動よりも注入特性を改善することが望ましく、内部では移動度が十分大きい材料であることが望ましい。

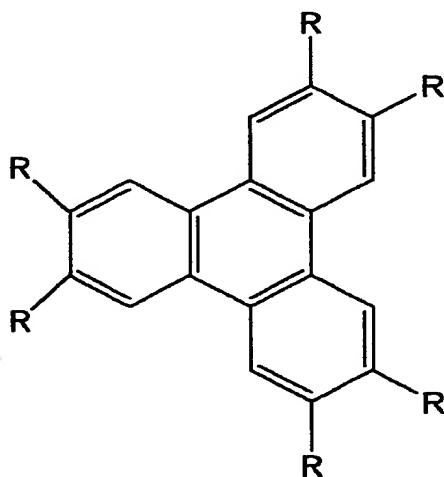
【0036】

よって、本発明において、キャリア輸送層として、ディスコティック液晶を用いる場合、電極との界面にはディスコティックディスオーダー相を呈するディスコティック液晶層を配置し、さらにディスコティックオーダー相を呈するディスコティック液晶層を積層した2層構造の液晶層も好ましく用いられる。このようなディスコティックオーダー相を有するディスコティック液晶としては、例えば、下記構造式を有するHBOT（ヘキサキスブチロキシトリフェニレン）が好ましく用いられる。

【0037】

【化3】

HBOT



R: C₄H₉O

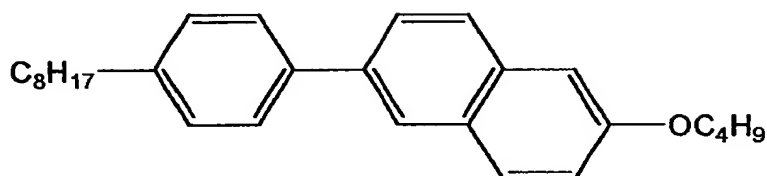
【0038】

また、本発明において用いられるスメクチック液晶としては、好ましくはSmE相或いはこれよりも低次の液晶相を有するスメクチック液晶であり、好ましくは、SmE相やスメクチックB（SmB）を有する液晶が用いられる。SmE相を有するスメクチック液晶としては、例えば、下記構造を有するPN84（2-ブトキシ-6-(4-オクチルフェニル)ナフタレン）が好ましく用いられる。

【0039】

【化4】

PN84



【0040】

本発明にかかるキャリア輸送層は、電極上に真空蒸着によって形成することができる。蒸着後の導電性液晶はアモルファス状態、即ち等方的無定型なかさ高い配向をすると考えられ、このような配向状態の液晶分子は、液晶相温度で配向変化を起こしやすい。よって、導電性液晶を真空蒸着してキャリア輸送層を形成した素子については、適宜加熱処理を施すことにより、容易に π 電子共鳴構造面を電極表面と平行に配向させ、高いキャリア注入効率を得ることができる。

【0041】

本発明において用いられる電極材料としては、陽極にはITOの他に、酸化インジウム、酸化錫、 Cd_2SnO_4 、酸化亜鉛、ヨウ化銅、金、白金などが挙げられ、陰極にはアルカリ金属、アルカリ土類金属及びその合金であるナトリウム、カリウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウムインジウム合金、マグネシウム銀合金、アルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウム銅合金、アルミニウム銅シリコン合金などが挙げられる。

【0042】

また、本発明の有機EL素子において発光性有機層に用いられる材料としては、Alq₃の他に、BeBq（ビス（ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体）、DTVBi（4,4'-ビス（2,2-ジプロピル）-ビフェニル）、Eu(DBM)₃(Phen)（トリス（1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオール）（モノフェナントロリン）Eu(III)）、さらには、ジフェニルエチレン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ジアミノカルバゾール誘導体、ビススチリル誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体

、芳香性ジアミン誘導体、キナクリドン系化合物、ペリレン系化合物、オキサジアゾール誘導体、クマリン系化合物、アントラキノン誘導体などが挙げられる。これらの材料は、真空蒸着法によってアモルファス状態で好ましく積層される。

【0043】

図1に本発明の有機EL素子の一実施形態の基本構成の断面模式図を示す。図中、1は陽極、2は陰極、3はキャリア輸送層、4は発光性有機層である。本実施形態では、キャリア輸送層3を陽極1の界面に設けた例（用いた導電性液晶が、HOMOがITOのエネルギー順位と近接していて正孔輸送性の液晶）を示したが、電子輸送性の導電性液晶を陰極2の界面に設けても同様の効果（電極からのキャリア注入の改善）があると考えられる。

【0044】

【実施例】

（実施例1）

図2に示す断面構造の有機EL素子を作製した。図中、図1と同じ部材には同じ符号を付した。また、5はガラス基板、4a～4cはそれぞれ異なる色の発光層である。以下に作製工程を示す。

【0045】

ガラス基板上に正孔注入用陽極1として、ITO膜を、基板温度を200℃、Inが90%でSnが10%のターゲットを用いてArガスを200sccm、O₂ガスを3sccm導入してスパッタ成膜した。スパッタ成膜後の仕事関数は約4.35eVであるが、このITO膜を低圧水銀ランプUV光照射して仕事関数を4.60eVに高めて用いた。厚さは70nmであった。

【0046】

上記基板を 2×10^{-5} torr以下に減圧した真空槽内に設置し、抵抗加熱蒸着法により厚さ約50nmのHHOTを成膜し、キャリア輸送層3とした。蒸着圧力は 1×10^{-5} torrで約0.1nm/secの蒸着レートで蒸着した。HHOTの移動度はタイムオブフライト法によると約70℃以下では 1×10^{-3} cm²/Vsecであった。HHOTは65℃で結晶相からディスコティックディスオーダード相へ相転移し、98℃で液晶相から等方相へ相転移を起こす。

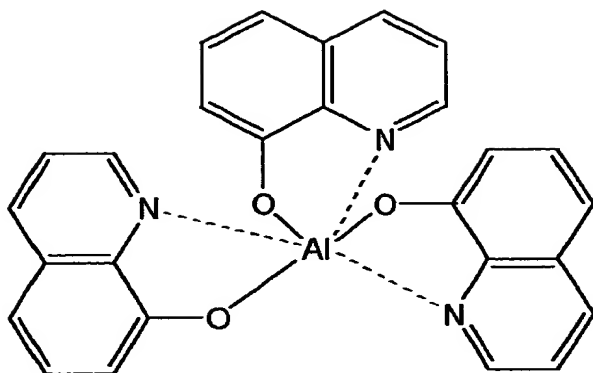
【 0 0 4 7 】

発光性有機層 4 a ~ 4 c はそれぞれ異なる発光波長となるように、マスク蒸着により異なる有機層を形成した。有機層のホスト材料としては、A 1 q 3 を用い、中心波長として該 A 1 q 3 単独の層、ドーピング材料として 5 重量%のペリレンを用いて発光波長を短波長側にシフトさせた層、5 重量%の DCM (スチリル系色素) を用いて発光波長を長波長側にシフトさせた層、をそれぞれ形成した。この発光性有機層 4 a ~ 4 c の膜厚は 5 0 n m とし、真空蒸着によってキャリア輸送層 3 上に形成した。蒸着圧力は 1×10^{-5} t o r r で、約 0. 1 n m / s e c の蒸着レートで蒸着した。上記 A 1 q 3、ペリレン、DCM の構造式を以下に示す。

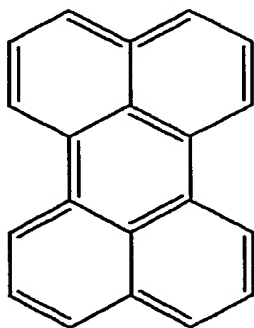
【 0 0 4 8 】

【化 5】

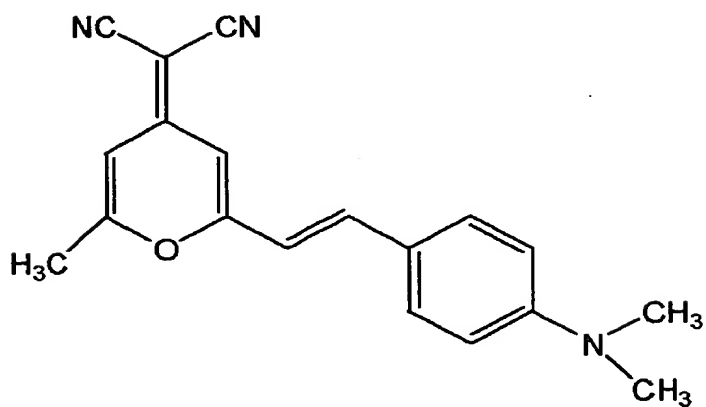
Alq3



ペリレン



DCM



【0049】

さらに、上記発光性有機層 4a~4c 上に陰極 2 として、AlLi 合金 (Li

1. 8重量%)膜を50nmの厚さに真空蒸着した上にAl層を150nmの厚さに真空蒸着し、実施例1の有機EL素子を得た。該素子の温度を65℃に昇温することで、素子を流れる電流量を増加させ、エレクトロルミネッセンス発光を実現することができた。この時、ITO電極上ではディスコティックカラムが電極表面に対してほぼ垂直に配向していた(再配向効果:陰極金属を10nmで蒸着したサンプルを直交偏光子を有する偏光顕微鏡下で観察して確認した。HHOTの層厚を150nmとした場合も同様であった。)

【0050】

(実施例2)

実施例1と同様にしてガラス基板上にITO膜を形成した後、酸素プラズマ処理して仕事関数を約4.93eVにまで高めた。処理条件は、O₂ガスの流量が200sccm、圧力が10mtorr、パワーが400W、処理時間が4分間である。

【0051】

上記基板上にキャリア輸送層として、厚さ20nmのHHOTと、厚さ50nmのHBOTを積層した。HHOTは、 2×10^{-5} torr以下に減圧した真空槽内で、蒸着圧力は 1×10^{-5} torrで約0.1nm/secの蒸着レートで抵抗加熱蒸着法により蒸着した。また、HBOTはHHOTの蒸着後、同じ真空槽内を 2×10^{-5} torr以下に再減圧した後、同じ蒸着圧力、蒸着レートで抵抗加熱蒸着法により蒸着した。HBOTの移動度はタイムオブフライト法によると、約70℃以下では 1×10^{-2} cm²/Vsecであった。HBOTは89.4℃で結晶相からディスコティックオーダー相に相転移し、144.7℃で等方相に相転移する。

【0052】

次いで、実施例1と同様にして発光性有機層4a~4cと陰極2を形成し、実施例2の有機EL素子を得た。得られた素子を75℃に昇温することで、素子を流れる電流量を増加させ、エレクトロルミネッセンス発光を実現することができた。

【0053】

(比較例 1)

上記 H B O T 層を I T O 電極上に先に 20 nm 積層した後に H H O T 層を 50 nm 積層した以外は実施例 2 と同様にして比較例 1 の有機 E L 素子を作製した。

【0054】

(比較例 2)

実施例 1 と同様にして、ガラス基板上に I T O 膜を形成した後紫外線処理を施した。

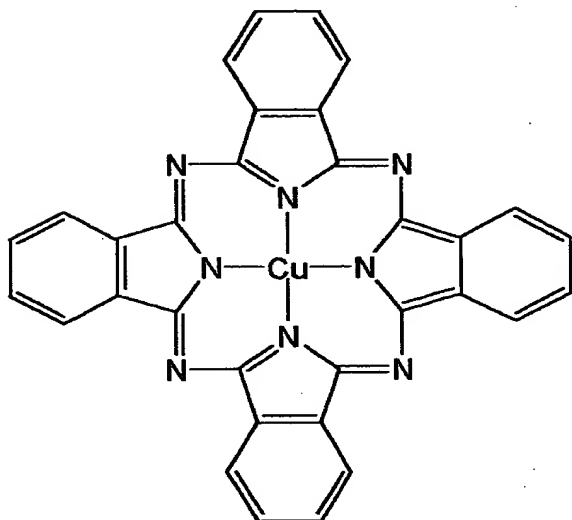
【0055】

上記基板上にキャリア輸送層として、下記構造を有する C u P c を厚さ 20 nm になるように、さらに、H H O T を厚さ 50 nm になるように、いずれも実施例 1 の H H O T 積層工程と同様の条件で積層した。

【0056】

【化 6】

CuPc



【0057】

次いで、実施例 1 と同様にして発光性有機層 4 a ~ 4 c と陰極 2 を形成し、比較例 2 の有機 E L 素子を得た。

【0058】

上記実施例 1, 2、比較例 1, 2 の 4 素子をそれぞれ 100 nm 当たり 12 V の電界を印加して電流密度を調べた。結果を表 1 に示す。

【0059】

【表1】

	層構成	温度	電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 12V/100nm	電流増加率
実施例1	ITO/HHOT/Alq3 /AlLi/Al	30℃	50	1
		65℃	3593	71.9
実施例2	ITO/HHOT/HBOT /Alq3/AlLi/Al	30℃	50	1
		65℃	3500	70.0
比較例1	ITO/HBOT/HHOT /Alq3/AlLi/Al	30℃	140	2.8
		90℃	600	12.0
比較例2	ITO/CuPc/HHOT /Alq3/AlLi/Al	30℃	1136	22.7
		65℃	1145	22.9

【0060】

表1から明らかなように、実施例1の素子では、30℃ではHHOTが結晶相であり、蒸着後のアモルファス状態にあるため、電流密度は $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であるが、65～68℃に加温すると、電流密度は $3593\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と大きく増加する。65℃ではHHOTは液晶相であるディスコティックディスオーダー相であり、ITO膜とAlq3膜との間で該液晶のダイレクタが基板法線方向に配向している。ディスコティック液晶のダイレクタは、コアのトリフェニレン骨格の π 電子共役面に対して垂直方向のベクトルとして定義されている。このような配向をとるときは、ITO電極上で π 電子共鳴構造面が電極表面と平行に配向していることになる。また、ディスコティック液晶の屈折率異方性は負であり、上記ダイレクタが基板法線方向に配向している「垂直配向」の時は電極面に直交する方位に位相差を形成しないので、偏光顕微鏡で配向を特定することができる。

【0061】

一方、比較例1の素子は、30℃においては実施例1の素子よりも電流密度が $140\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と若干高めである。これはHHOTよりも移動度が一桁高い

HBOTを用いたことが影響しているためと考えられる。

【0062】

また、比較例1の素子を90℃まで加熱した場合、実施例1の素子のような大幅な電流密度の上昇は見られない。その原因としては、HBOTが90℃でディスコティックオーダード相を呈し、ディスコティックディスオーダード相を持たないためと考えられる。実際に素子の相転移温度での配向状態を観察すると、HHOTは上記したようにダイレクタが基板法線と一致する方向に配向する（垂直配向）が、HBOTは垂直配向になりにくく、ほぼランダム配向になる。

【0063】

また、実施例2の素子では、温度を65℃とすることにより、実施例1と同様に大幅な電流密度の上昇が起こっている。これは、HHOTの配向によって、ITO膜とHHOT膜間でのキャリア注入効率が改善されたためと考えることができる。

【0064】

実施例2の構成の素子では、HHOTの相転移温度（65℃）よりも若干低い温度で完全に液晶部分が垂直配向にならない状態でも電流密度の増加が起こることがあり、ディスコティックディスオーダード相ではミクロな配向変化をおこし易く、電極界面でのキャリア注入を改善し易いものと考えられる。しかしながら、比較例1の構成の素子では、相転移温度より低い温度での電流密度の増加が起こることはなく、ディスコティックオーダード相ではミクロな配向変化が起こりにくいことがわかった。

【0065】

また、比較例2の素子では、ITOとHHOTとの界面にCuPcを20nm程度の厚みで蒸着形成することで、電流密度が $1136\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と大きく改善される。これは、CuPcのHOMOが4.69eVであり、HHOTのHOMOが5.13eVであるのに比べて小さく、ITOの仕事関数が4.60eVであることからエネルギー障壁が0.53eVから0.09eVに減少したことが原因と考えられる。

【0066】

しかしながら、比較例 2 の素子を 65～68℃に加温しても電流密度の増加は起こらない。これは、CuPc が 65～68℃の温度範囲で液晶相を持たないために、実施例 1 の素子構成で見られるような π 電子共鳴構造面の配向によるキャリア注入効率改善効果が起こらないためと考えられる。逆に、ITO/HHOT/CuPc/Alq3/AlLi 構成とすると、実施例 1 と同様の電流密度の増加が起こった。従って、この温度上昇による電流密度の増加は HHOT の配向によって、ITO と HHOT 間のキャリア注入効率が改善されたものと考えることができる。

【0067】

(実施例 3)

HHOT の代わりに棒状液晶である PN84 を厚さ 50 nm で真空蒸着する以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を形成した。蒸着条件としては、蒸着圧力が 1×10^{-5} torr で、蒸着レートを約 0.1 nm/sec とした。

【0068】

PN84 は、68.7℃で結晶相から SmE 相（液晶相）へ相転移して、124.9℃で SmE 相からスメクチック A 相（SmA；液晶相）に相転移する。SmA 相から等方相には 131.1℃で転移する。SmE 相の移動度は約 10^{-3} cm²/Vsec である。

【0069】

得られた素子を 69℃に加温して、良好なエレクトロルミネッセンス発光を得ることができた。この時、PN84 は ITO 電極と Alq3 との間でダイレクタ方向が ITO 電極表面に平行に且つランダム配列をしているホモジニアス配向状態をとっている。PN84 のような棒状液晶の場合には、ダイレクタは分子長軸方向であり、ダイレクタが電極表面と平行方向に配列することで π 電子共鳴構造面が電極表面と平行に配向したキャリア輸送層を備えた有機 EL 素子を作製することができる。

【0070】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の導電性有機化合物素子、特に導電性液晶素子は

、キャリア注入効率が高いキャリア輸送層を備え、消費電力を低減した優れた電子デバイスを構成することができる。よって、該導電性液晶素子を応用した本発明の有機EL素子においては、有機層を厚く形成することができるため、信頼性に富む素子を構成することができる。さらに、ガラス基板等を用いたセル構成とすることにより、耐久性の高い素子とすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の有機EL素子の一実施形態の基本構成を示す断面模式図である。

【図2】

本発明の実施例で形成した有機EL素子の断面模式図である。

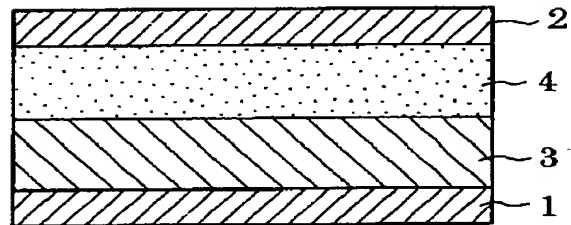
【符号の説明】

- 1 陽極
- 2 陰極
- 3 キャリア輸送層
- 4、4a～4c 発光性有機層
- 5 ガラス基板

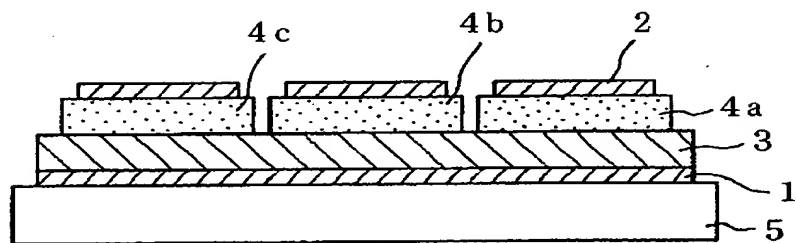
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と陰極間での短絡を防止すると同時に、電極から発光性有機層へのキャリア注入効率を向上する。

【解決手段】 一方の電極に接して、ディスコティックディスオーダード相或いはそれより低次の液晶相を有するディスコティック液晶か、もしくは、スメクチックE相或いはそれより低次の液晶相を有するスメクチック液晶からなるキャリア輸送層を形成し、上記液晶が液晶相を呈する温度にまで昇温して、キャリア輸送層において、 π 電子共鳴構造面を電極表面に平行に配向させる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社